⑲ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 51-109998

㊸公開日 昭51.(1976) 9.29

㉑特願昭 50-35290

㉒出願日 昭50.(1975) 3.24

審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号

7133 4F

7327 37

㊷日本分類	㊶Int.Cl²
26(7)E112 25(1)D11	C08G 69/14// B32B 3/00

正本

(2000円収入印紙)

特 許 願 (1)

昭和50年3月24日

特許庁長官 斉藤英雄殿

1. 発明の名称
粘土・ポリアミド複合体の製造法

2. 発明者
住所 京都府城陽市久世下大谷21-110
氏名 藤原新吾 (ほか1名)

3. 特許出願人
住所 兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地
名称 (450) ユニチカ株式会社
代表取締役 小寺新六郎

連絡先
〒541
住所 大阪市東区北久太郎町4丁目68番地
名称 ユニチカ株式会社 特許部
電話 06-252-6111 (代表)

4. 添付書類の目録
(1) 明細書 1通

明 細 書

1. 発明の名称

粘土・ポリアミド複合体の製造法

2. 特許請求の範囲

少なくとも1個のアミノ基を含有しかつラクタムの重合触媒作用を有する有機化合物をイオン交換反応で粘土に結合せしめた粘土・有機複合体の存在下でラクタムを重合せしめることを特徴とする粘土・ポリアミド複合体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、粘土表面に結合させた触媒からラクタムの重合を開始させることによって粘土とポリアミドとが強固に結合した粘土・ポリアミド複合体を製造する方法に関するものである。

近年、ポリアミドの物性の改善やコストダウン等を目的としてポリアミドと粘土との複合化が種々提案されている。ポリアミドに粘土を添加する方法は既に知られているが、粘土の均一な分散が困難であることおよび粘土とポリアミドとの結合性がないことより、得られた粘土・ポリアミド複合体の強度は著しく低いものである。かかる欠点を改良する目的で粘土を有機アミン等の有機化合物で表面処理してポリアミドとの親和性を良好にすることで物性の改善をはかる方法も提案されているが、粘土とポリアミドとの強固な結合には至っていないので必ずしも満足しうるものとは言えない。

本発明の目的は、従来の粘土・ポリアミド複合体の著しい強度の低下を改善するために粘土とポリアミドとが強固に結合した粘土・ポリアミド複合体を製造する方法を提供することにある。

かかる目的は、以下に述べる本発明によって達成された。すなわち本発明は、少なくとも1個のアミノ基を含有しかつラクタムの重合触媒作用を有する有機化合物をイオン交換反応で粘土に結合せしめた粘土・有機複合体の存在下でラクタムを重合せしめることを特徴とする粘土・ポリアミド複合体の製造法である。

本発明において使用される少なくとも1個のアミノ基を含有しかつラクタムの重合触媒作用を有

する有機化合物としては，たとえばω－アミノカプロン酸，ナイロン塩，ヘキサメチレンジアミン，アミノウンデカン酸などがある。

本発明に使用されるラクタムはε－カプロラクタムに限定されるものではなく，炭素原子数7～12のラクタムたとえばω－エナントラクタム，ω－カプリルラクタム，ω－ラウロラクタム等も使用することができる。

また，本発明で使用する粘土としては，モンモリロナイト族粘土鉱物のモンモリロナイト，ヘクトライト，ノントロナイト，サポナイト，バーミキュライト粘土鉱物のバーミキュライト，カオリン族粘土鉱物のカオリン，複鎖構造型粘土鉱物のアタパルジャイト等が挙げられるが，粘土への重合触媒作用を有する有機化合物の結合量は粘土の塩基交換容量に等しいので塩基交換容量の大きいモンモリロナイト，ヘクトライト，ノントロナイト，サポナイト，バーミキュライトなどが特に好ましい。粘土の結晶構造が三層構造を有するモンモリロナイト族粘土鉱物およびバーミキュライト粘土鉱物は粘土結晶層間に存在する交換性陽イオンをナトリウムに置換しておくと，重合触媒作用を有する有機化合物とのイオン交換反応が短時間で起こり，容易に所期の目的を達成することができる。

粘土と触媒作用を有する有機化合物とのイオン交換反応による複合体の調製は，使用する有機化合物の種類あるいは溶液の濃度，温度，PHによって影響を受けるが，通常50℃の温度，0.1～1Mの濃度で等電点より酸性側のPHの有機化合物の溶液で行うのが好ましい。反応後得られた粘土懸濁液は戸過し，水洗を繰返した後，乾燥，粉砕して粘土・有機複合体を得ることができる。

粘土・有機複合体の存在下でのラクタムの重合温度は特に限定されるものではないが，当業者にとって周知の温度240℃～260℃であることが好ましい。また，粘土・有機複合体の添加量も特に限定されるものではないが，ラクタムに対し10重量%～75重量%であることが好ましい。添加量がこの範囲より少ない場合は未反応ラクタムが増し，多い場合には成形品に適した粘土・ポリアミド複合体が得られないので好ましくない。

本発明の効果は，粘土表面に結合させた触媒からラクタムの重合を開始させることにより粘土とポリアミドとが強固に結合した粘土・ポリアミド複合体が得られることにある。

本発明の方法によって得られる粘土・ポリアミド複合体は，粘土とポリアミドとが強固に結合しておりかつ粘土含有量が大きいので，成形し難燃性成形品とすることもできるし，あるいはポリマーに添加させることによりポリマーの補強材料として利用することもできる。

本発明の方法によって得られた粘土・ポリアミド複合体の難燃効果は，難燃化剤使用の場合と異なり，燃焼時に難燃化剤による有毒ガスの発生がなく，さらに発熱量も低下する利点がある。また，塗料，印刷インキ，潤滑グリースの流動性の改善にも使用することができる。さらに，ポリアミドの吸湿特性を生かした吸湿剤への用途も期待される。

以下，比較例と実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

モンモリロナイト10gを硫酸でPH 5.2に調整した1Mアミノカプロン酸水溶液150mlに投入し，65℃で24時間イオン交換反応を行った。生成した粘土懸濁液を戸過し，水洗を繰り返した後，乾燥，粉砕して100メッシュ以下（149μ以下）の粒径に調整したモンモリロナイト・アミノカプロン酸複合体を得た。

得られた複合体を80℃で4時間真空乾燥し，その乾燥試料9gと無水カプロラクタム20gを予め窒素置換しておいた重合反応管に投入し，減圧下充分脱気し，ついで窒素導入を行って重合反応管内の空気を完全に除去した。その後，窒素気流中80～100℃でラクタムを溶融させ，試料を充分に撹拌混合した後，昇温し窒素流量をできるだけ少なく調整しつつ250℃で6時間ラクタムの重合を行った。反応後得られた生成物を粉砕し100メッシュ以下に整粒した後，24時間撹拌しながら熱水

抽出を行い未反応物を除去しモンモリロナイト・ポリアミド複合体を得た。

モンモリロナイト・ポリアミド複合体中のポリアミド量は熱水抽出後の複合体をギ酸抽出し、その抽出ポリマーと抽出されずに残存するポリマー量の算出により求めた。得られたモンモリロナイト・ポリアミド複合体中のポリアミド量は37重量%であった。また、モンモリロナイト結晶の層間隔はX線回折により測定した（001）面の面間隔からシリケート層の9.6Åを減じて求めた。重合反応前のモンモリロナイト・アミノカプロン酸複合体の層間隔は3.4Åであったが、反応後得られたモンモリロナイト・ポリアミド複合体の層間隔は13.1Åであった。この層間隔の増加は結晶層間での重合が起こっていることを示している。

実施例2

アミノカプロン酸のかわりにナイロン塩を使用した外は実施例1と同様にしてモンモリロナイト・ナイロン塩複合体を得た。次いで得られた複合体の存在下で実施例1と同様にしてたたし、乾燥モンモリロナイト・ナイロン塩複合体を7.5g、カプロラクタムを15g使用して無水カプロラクタムを重合した。重合反応終了後も実施例1と同様に処理した。

得られたモンモリロナイト・ポリアミド複合体中のポリアミド量は14重量%で該複合体の層間隔は6.2Åであった。なお、重合に使用したモンモリロナイト・ナイロン塩複合体の層間隔は3.4Åであった。

比較例1

80℃で4時間真空乾燥したモンモリロナイト8gの存在下で無水カプロラクタムを実施例1と同様な方法で重合し、重合反応終了後の処理も実施例1に従った。しかしながら、熱水抽出後得られた試料のポリアミド量は0.0%であった。

以上の実施例1および2で得られたモンモリロナイト・ポリアミド複合体を成形し、その性能を測定した。すなわち、実施例1あるいは2で得られたモンモリロナイト・ポリアミド複合体と相対粘度3.4のナイロン6チップとを80℃で4時間真空乾燥し、次いで窒素気流中270℃で均一に混合した後、高化式フローテスターにて270℃で径1.0mmのノズルより押出し径0.6mmの成形品を得た。また、実施例1で得られたモンモリロナイト・ポリアミド複合体については単独で同条件下に成形した。なお、比較のためにナイロン6単独あるいはモンモリロナイト添加ナイロン6も同条件下で成形した。

得られた成形品について引張試験を行った結果は表1に示すとおりであった。なお、測定は24℃、RH 60%で48時間調湿した成形品を10cmの試験片とした後100%/minの引張速度条件下で行った。

表 1

成形品	粘土・ポリアミド複合体含有量（重量%）	ポリアミド含有量（重量%）	引張強度（Kg/cm²）	ヤング率（Kg/cm²）	伸度（%）
（比較例）ナイロン6	—	100	1.03×10^{3}	0.81×10^{4}	556
（比較例）モンモリナイト添加ナイロン6	—	70	0.23×10^{3}	2.35×10^{4}	4
（比較例）モンモリロナイト添加ナイロン6	—	50	0.09×10^{3}	1.29×10^{4}	1
実施例1のモンモリロナイト・ポリアミド複合体	100	63	0.31×10^{3}	2.67×10^{4}	2
実施例1のモンモリロナイト・ポリアミド複合体添加ナイロン6	30	81	0.45×10^{3}	1.97×10^{4}	212
実施例2のモンモリロナイト・ポリアミド複合体添加ナイロン6	30	74	0.38×10^{3}	1.91×10^{4}	12

実施例1で得られたモンモリロナイト・ポリアミド複合体は単独でも成形可能であった。表1より明らかなように実施例1で得られたモンモリロナイト・ポリアミド複合体を使用した成形品はナイロン6単独の成形品に比べ引張強度は低下するけれども、単にナイロン6にモンモリロナイトを

添加したのみの成形品に比べ引張強度，ヤング率とも向上しており，複合体とすることによる物性改良の効果が認められる。実施例2で得られたモンモリロナイト・ポリアミド複合体添加ナイロン6成形品も単にナイロン6にモンモリロナイトを添加した成形品に比べ引張強度は向上している。

さらに得られた成形品について吸水性および寸法安定性の試験を行った。結果は表－2に示すとおりであった。なお，測定は120℃で一昼夜真空乾燥した長さ30cmの成形品を20℃の水中に24時間浸漬することにより行った。

表 2

成形品	粘土・ポリアミド複合体含有量（重量%）	ポリアミド含有量（重量%）	吸水率（%）	寸法変化（%）
（比較例）ナイロン6	—	100	10.1	2.9
（比較例）モンモリロナイト添加ナイロン6	—	70	10.2	3.2
（比較例）モンモリロナイト添加ナイロン6	—	50	12.5	4.4
実施例1のモンモリロナイト・ポリアミド複合体	100	63	4.1	0.0
実施例1のモンモリロナイト・ポリアミド複合体添加ナイロン6	30	81	6.7	1.1
実施例2のモンモリロナイト・ポリアミド複合体添加ナイロン6	30	74	4.4	1.0

実施例1あるいは2で得られたモンモリロナイト・ポリアミド複合体をナイロン6に添加することにより，成形品の安定性が著しく改善された。実施例1で得られたモンモリロナイト・ポリアミド複合体単独の成形品では寸法変化は全く認められず，吸水率についても著しい低下が認められた。

5. 前記以外の発明者

住所　宇治市五ケ庄一里塚1－68（ラクレゴカノショウイチリツカ）

氏名　坂本利夫（サカモトトレオ）

手続補正書（自発）

昭和50年5月7日

特許庁長官　斎藤英雄　殿

1. 事件の表示

特願昭50－35890号

2. 発明の名称

粘土・ポリアミド複合体の製造法

3. 補正をする者

事件との関係　特許出願人

住所　尼崎市東本町1丁目50番地

名称　（450）ユニチカ株式会社

代表者　小寺新六郎

4. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

(1) 明細書第8頁第9行と第10行との間に次の「実施例3」および「実施例4」を挿入する。

「実施例3

実施例1と同様にして調製したモンモリロナイト・アミノカプロン酸複合体を粉砕し

325メッシュ（44μ）以下に乾粒した後、該複合体の存在下に実施例1と同様に重合を行ない；反応終了後も実施例1と同様にしてモンモリロナイト・ポリアミド複合体を得た。

熱水抽出後乾燥した100メッシュ以下の上記複合体はさらに粉砕することにより325メッシュ以下の粒径とすることができた。

実施例4

モンモリロナイト10gを硫酸でPH 2.0に調整した1Mアミノウンデカン酸塩酸塩水溶液150mlに浸漬し、65℃で24時間イオン交換反応を行つた。生成した粘土懸濁液を濾過し、65℃の水・メタノール混合溶液（水：メタノール＝1：2）で洗浄を繰り返した後、乾燥、粉砕して100メッシュ以下の粒径のモンモリロナイト・アミノウンデカン酸複合体を得た。

得られたモンモリロナイト・アミノウンデカン酸複合体を10g、無水カプロラクタムを41.8g使用した他は実施例1と同様にしてモンモリロナイト・ポリアミド複合体を得た。

得られたモンモリロナイト・ポリアミド複合体中のポリアミド量は66.8重量%であつた。また、重合反応前のモンモリロナイト・ウンデカン酸複合体の層間隔は5.6Åであつたが、反応後得られたモンモリロナイト・ポリアミド複合体の層間隔は50.6Åであつた。」

(2) 同書同頁下から第5行の「実施例1および2」を「実施例1～4」と訂正する。

(3) 同書同頁下から第3行の「実施例1あるいは2」を「実施例1、2、3あるいは4」と訂正する。

(4) 同書第9頁第3行の「抽出し」を「押出し」と訂正する。

(5) 同書同頁第4行の「実施例1」を「実施例1あるいは4」と訂正する。

(6) 同書第10頁の表1を下記のごとく訂正する。

表　1

成形品	粘土・ポリアミド複合体含有量(重量%)	ポリアミド含有量(重量%)	曲げ強度 (kg/cm²)	ヤング率 (kg/cm²)	伸度 (%)
(比較例)ナイロン6	－	100	1.03×10^3	0.81×10^4	556
(比較例) モンモリロナイト添加ナイロン6	－	70	0.23×10^3	2.35×10^4	4
(比較例) モンモリロナイト添加ナイロン6	－	50	0.09×10^3	1.79×10^4	1
実施例1のモンモリロナイト・ポリアミド複合体	100	37	0.31×10^3	2.67×10^4	2
実施例1のモンモリロナイト・ポリアミド複合体添加ナイロン6	30	81	0.45×10^3	1.97×10^4	212
実施例2のモンモリロナイト・ポリアミド複合体添加ナイロン6	30	74	0.38×10^3	1.91×10^4	12
実施例3のモンモリロナイト・ポリアミド複合体添加ナイロン6	30	81	0.81×10^3	2.67×10^4	331
実施例4のモンモリロナイト・ポリアミド複合体	100	67	0.36×10^3	3.62×10^4	1
実施例4のモンモリロナイト・ポリアミド複合体添加ナイロン6	30	90	0.53×10^3	2.63×10^4	2

(7) 同書同頁下から第6行の「実施例1」を「実施例1～4」と訂正する。

(8) 同書同頁下から第4行の「実施例1」を「実施例3、4」と訂正する。

(9) 同書第11頁第3行の「実施例2」を「実施例1、2」と訂正する。

(10) 同書第12頁の表2を下記のごとく訂正する。

表　2

成形品	粘土・ポリアミド複合体含有量(重量%)	ポリアミド含有量(重量%)	吸水率(%)	寸法変化(%)
(比較例)ナイロン6	－	100	10.1	2.9
(比較例) モンモリロナイト添加ナイロン6	－	70	10.2	3.2
(比較例) モンモリロナイト添加ナイロン6	－	50	12.5	4.4
実施例1のモンモリロナイト・ポリアミド複合体	100	37	4.1	0.0
実施例1のモンモリロナイト・ポリアミド複合体添加ナイロン6	30	81	6.7	1.1
実施例2のモンモリロナイト・ポリアミド複合体添加ナイロン6	30	74	4.4	1.0
実施例4のモンモリロナイト・ポリアミド複合体	100	67	4.3	0.1
実施例4のモンモリロナイト・ポリアミド複合体添加ナイロン6	30	90	6.1	0.5

手 続 補 正 書（自発）

昭和 54年 4 月 5 日

特 許 庁 長 官　殿

1. 事件の表示
　特願昭 50－35890 号
2. 発明の名称
　粘度・ポリアミド複合体の製造法
3. 補正をする者
　事件との関係　特許出願人
　住 所　尼崎市東本町 1 丁目 50 番地
　名 称　(450)ユニチカ株式会社
　代表者　小 寺 新六郎
　連 絡 先
　〒541
　住 所　大阪市東区北久太郎町 4 丁目 68 番地
　名 称　ユニチカ株式会社 特許部
　電話　06－252－6111（代表）
4. 補正の対象
　明細書の発明の詳細な説明の欄

(1) 同書同頁下から第 6 行の「実施例 1 あるいは 2」を「実施例 1．2．3 あるいは 4」と訂正する。
(2) 同書同頁下から第 3 行の「実施例 1」を「実施例 1 あるいは 4」と訂正する。

6. 補正の内容
　明細書第 10 頁下から第 6 行の「実施例…得られた」を「実施例 1 あるいは 4 で得られた」と訂正する。